

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

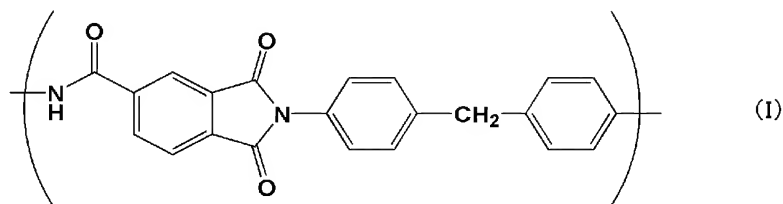
(10) 国際公開番号
WO 2005/080487 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/28, H01M 2/16, 10/40 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002716
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 21 日 (21.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 潤 (YAMADA, Jun) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 中村 匡徳 (NAKAMURA, Masanori) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 犬飼 忠司 (INUKAI, Cyuji) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 中島 敦士 (NAKAJIMA, Atsushi) [JP/JP]; 〒5200292 滋
- (30) 優先権データ:
 特願2004-045665 2004 年 2 月 23 日 (23.02.2004) JP
 特願2004-045666 2004 年 2 月 23 日 (23.02.2004) JP
 特願2004-058805 2004 年 3 月 3 日 (03.03.2004) JP
 特願2004-058807 2004 年 3 月 3 日 (03.03.2004) JP
 特願2004-279618 2004 年 9 月 27 日 (27.09.2004) JP
 特願2004-279619 2004 年 9 月 27 日 (27.09.2004) JP

[続葉有]

(54) Title: POROUS FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND LITHIUM-ION SECONDARY CELL MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 多孔質膜とその製造法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide an inexpensive separator satisfactory in shutdown properties and meltdown properties and having excellent insulating properties. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A porous film having a thickness of 5 to 100 μm , characterized by comprising a porous layer of a polyamide-imide resin which has a glass transition temperature of 70°C or higher and an inherent viscosity of 0.5 dl/g or higher and comprises units represented by the following structural formula (I), the amount of the units being 20 mol% or more based on all repeating structural units. Also provided is the porous film which is characterized in that the porous polyamide-imide resin layer has an amide bond/imide bond ratio of from 10/90 to 45/55. Furthermore provided is a lithium-ion secondary cell which comprises a positive electrode and a negative electrode which are capable of occluding/releasing lithium ions and either of the porous films disposed as a separator between the electrodes.

(57) 要約: 【課題】 シャットダウン特性及びメルトダウン特性が良好で絶縁性に優れた安価なセパレーターを提供する。【解決手段】 膜厚が 5 ~ 100 μm の多孔質膜において、ガラス転移温度が 70°C 以上、対数粘度が 0.5 dl/g 以上で、全線

[続葉有]



WO 2005/080487 A1



賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
総合研究所内 Shiga (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

り返し構造単位を 100 モル%としたとき下記構造式 (I) を 20 モル%以上含有するポリアミドイミド樹脂多孔質層を含むことを特徴とする多孔質膜に関する。また、アミド結合/イミド結合比が 10/90 ~ 45/55 であるポリアミドイミド樹脂多孔質層を含むことを特徴とする多孔質膜に関する。さらに、それらを、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極および負極の間にセパレーターとして介装してなるリチウムイオン二次電池に関する。
【化 1】

明 細 書

多孔質膜とその製造法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池

技術分野

- [0001] 本発明は、安全性の改善が要求されているリチウムイオン二次電池のセパレーターとして好適な、優れたシャットダウン温度特性及び高いメルトダウン温度特性を示すポリアミドイミド多孔質膜に関するものであり、またその製造方法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

- [0002] 近年、電子携帯機器の発達により、高エネルギー密度、高起電力の電池が開発されている。それらの中でも高起電力の点から非水電解液電池、特にリチウムイオン二次電池が精力的に開発されている。このような非水電解液電池の問題点の1つは、電解液として可燃性有機溶媒を用いるがための危険性である。電池の両極が短絡し、電池内容物の分解反応を起こした場合、電池内部の急激な温度上昇が起こり、内容物が噴出することがある。このような問題に対しては現在、安全弁が取り付けられたり、熔融性成分含有のセパレーターによりシャットダウン機能が付与されたりしている。
- [0003] しかしながら安全弁は短絡に対する本質的な防護策ではなく、電池内部の急激な圧力上昇を緩和するだけのものである。一方、セパレーターのシャットダウン機能は、熱熔融性材料を用いた多孔質膜を電池のセパレーターとして用いることにより、電池内部の温度がある一定の温度に達した場合に、材料の熱熔融により多孔質膜の穴が塞がり、イオン導電性が妨げられて発熱の原因となる電池反応を抑制するというものである。このようなセパレーターとして、日本国特許公報第2642206号、日本国公開特許公報平6-212006号、日本国公開特許公報平8-138643号等には、オレフィン系高分子材料の多孔質膜が開示されている。しかしながら、このような熱熔融性材料を用いた場合、熱上昇でシャットダウン機能が働いても更に温度上昇が起これば、膜自体が熔融して本来の機能である電極間の隔離が損なわれてしまう。これはメルトダウンと呼ばれる現象であり電池としては好ましくない。このような問題点の改善策としてシャットダウン温度の範囲を広げることが提案されている。例えば日本国公告特

許公報平4-1692号、日本国公開特許公報昭60-52号、日本国公開特許公報昭61-232560号、日本国公開特許公報平10-6453号等に示されるように多孔質膜、不織布基材に熱溶融性材料を積層、コーティングするなどの技術である。しかしながらこれらの作成手法は煩雑になる場合があり、しかもシャットダウン時の絶縁性が十分であるとは言い難い。

発明の開示

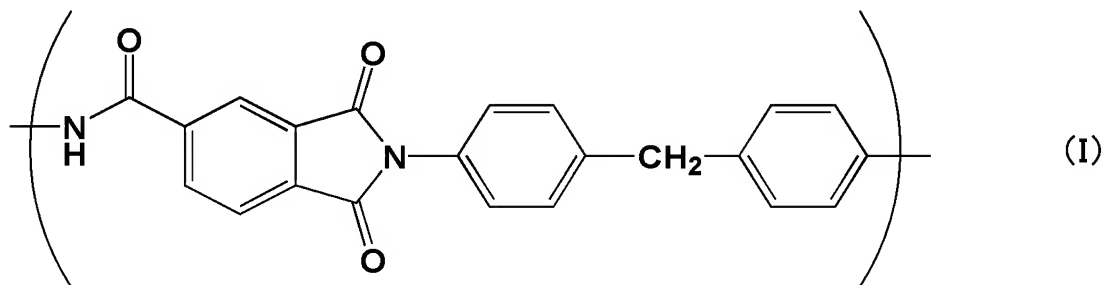
発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであつて、従来使用されている多孔質膜セパレーターに代わる、シャットダウン特性及びメルトダウン特性が良好で絶縁性に優れた安価なセパレーターを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明は上記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、多孔質のポリアミドイミド樹脂膜を単独又は他の材料と組み合わせてセパレーターとして使用することにより、安全性、サイクル耐久性に優れたリチウムイオン二次電池が得られることを見出した。即ち本発明は以下の多孔質膜とその製造法及びこれを用いたリチウムイオン二次電池である。
- [0006] 第1の発明は、膜厚が5〜100 μm の多孔質膜において、ガラス転移温度が70℃以上、対数粘度が0.5dl/g以上で、全繰返し構造単位を100モル%としたとき下記構造式(I)を20モル%以上含有するポリアミドイミド樹脂多孔質層を含むことを特徴とする多孔質膜に関する。

[化1]



- [0007] 第2の発明は、膜厚が5〜100 μm の多孔質膜において、ガラス転移温度が70℃

以上、対数粘度が0.5dl/g以上で、アミド結合／イミド結合比が10／90～45／55であるポリアミドイミド樹脂多孔質層を含むことを特徴とする多孔質膜に関する。

[0008] また、上記いずれかに記載の多孔質膜を、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極および負極の間にセパレーターとして介装してなるリチウムイオン二次電池に関する。

[0009] また、基材の片面又は両面に上記記載のポリアミドイミド樹脂溶液を塗布、又は基材を上記に記載のポリアミドイミド樹脂溶液に浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤とは混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入してポリアミドイミド樹脂を凝固させる多孔質膜の製造方法に関する。

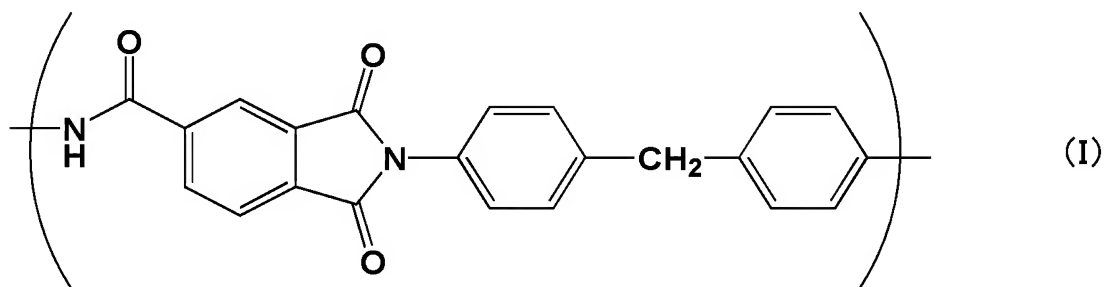
発明の効果

[0010] 本発明は、特定構造を有するポリアミドイミド樹脂の多孔質膜又はポリアミドイミド樹脂の多孔質膜とポリオレフィン膜を積層した複合多孔質膜を用いることによりシャットダウン特性とメルトダウン特性のバランスに優れたリチウムイオン二次電池用セパレーターを提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下本発明を詳細に説明する。本発明のうち、第1の発明に用いられるポリアミドイミド樹脂は下記構造式(I)を必須成分とするものである。

[0012] [化2]



[0013] 式(I)の構造はポリアミドイミド樹脂の全繰返し構造単位を100モル%としたときに20モル%～100モル%含まれることが好ましく、更に好ましくは30モル%～90モル%、更に好ましくは40モル%～80モル%である。式(I)の比率が20モル%未満では多孔質の表面に緻密な層が形成され電池のサイクル特性が悪化することがある。

- [0014] ポリアミドイミドの多孔質膜は例えばポリアミドイミド樹脂溶液をポリエステルフィルムやポリプロピレン等の支持体に塗布等した後、水を主成分とする凝固浴に浸漬して溶剤を除去して、支持体より剥がすことにより製造することができる。このとき、構造式(I)の比率が20モル%未満である場合、多孔質膜の表面に緻密な層が形成される傾向がある。その結果透気度が低くなり、リチウムイオン二次電池用セパレーターとして用いたときにサイクル特性が悪くなり、極端な場合セパレーターとして機能しない。これに対し、構造式(I)の比率が20モル%以上である場合、多孔質膜の表面に緻密な層が形成されにくいのでサイクル特性が良好になる。
- [0015] 本発明のうち、第二の発明に用いられるポリアミドイミド樹脂はアミド結合／イミド結合が10／90～45／55であることが望ましい。ここで言うアミド結合／イミド結合とは両結合の数の比を表すものであり、ポリアミドイミド樹脂の組成をNMR分析等により決定し、その組成比から計算することができる。例えばトリメリット酸／／4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート＝100／／100(モル比)の組成のポリアミドイミド樹脂の場合、アミド結合とイミド結合は同数であるので、その比は50／50である。また、トリメリット酸／ベンゾフェノンテトラカルボン酸／／4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート＝60／40／／100(モル比)の場合、トリメリット酸構造部に含まれるアミド結合とイミド結合の比は50／50でベンゾフェノンテトラカルボン酸構造部に含まれるアミド結合とイミド結合の比は0／100であるので、アミド結合／イミド結合＝ $(50 \times 0.6 + 0 \times 0.4) / (50 \times 0.6 + 100 \times 0.4) = 30 / 70$ である。
- アミド結合の比率が45を超えると上記の耐電解液性が低下することがあり、10未満では溶剤溶解性が低下して均一な多孔質膜の形成が困難になるおそれがある。
- [0016] 本発明に用いられるポリアミドイミド樹脂は酸成分とイソシアネート成分から製造するイソシアネート法、或は酸クロリドとアミンから製造する酸クロリド法、酸成分とアミン成分から製造する直接法などの方法で製造されが、製造コストの点からジイソシアネート法が好ましい。
- [0017] 上記ポリアミドイミド樹脂の合成に用いられる酸成分はトリメリット酸無水物(クロリド)を主成分とするが、その一部を他の多塩基酸またはその無水物に置き換えることができる。第二の発明においてはそれによって上記のアミド結合／イミド結合の比率を調整

することができる。

例えば、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、プロピレングリコールビストリメリテート等のテトラカルボン酸及びこれらの無水物、シュウ酸、アジピン酸、マロン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、ジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ(アクリロニトリルブタジエン)、ジカルボキシポリ(スチレンブタジエン)等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。これらの中ではシャットダウン特性から分子量が1000以上のジカルボキシポリブタジエン、ジカルボキシポリ(アクリロニトリルブタジエン)、ジカルボキシポリ(スチレンブタジエン)が好ましい。また、第二の発明においては、酸成分の一部がアルキレングリコールビスアンヒドトリメリテート、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物およびビフェニルテトラカルボン酸無水物の一種、又は二種以上であることが好ましく、酸成分を100モル%としたときに1〜60モル%を置き換えることが好ましい。

[0018] また、トリメリット酸無水物の一部をグリコールに置き換えてウレタン基を分子内に導入することもできる。グリコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサングリオール等のアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールや上記ジカルボン酸の1種又は2種以上と上記グリコールの1種又は2種以上とから合成される末端水酸基のポリエステル等が挙げられ、これらの中ではシャットダウン効果からポリエチレングリコール、末端水酸基のポリエステルが好ましい。また、これらの数平均分子量は500以上が好ましく、1000以上がより好ましい。上限は特に限定されないが8000未満が好ましい。

[0019] 上記の中で、酸成分の一部をダイマー酸、ポリアルキレンエーテル、ポリエステル並

びに末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうち少なくとも1種で置き換えることが望ましく、酸成分を100モル%としたときに1〜60モル%を置き換えることが好ましい。

[0020] 本発明多孔質を製造する際に用いる凝固浴は水を主体とした溶液が好ましい。本発明のポリアミドイミド樹脂の合成に用いられるジアミン(ジイソシアネート)成分としては、4, 4'-ジフェニルメタンジアミンあるいはこのジイソシアネートを必須成分とすることが好ましい。この成分を用いることで多孔膜の表面に緻密な層の形成を防止することができ、多孔質製造時の膜構造の制御が容易になる。すなわち、剛直な疎水性の骨格を有するポリアミドイミド樹脂の場合、膜構造を制御するために樹脂ワニスや凝固槽にポリエチレングリコール等の添加剤を入れなければならないことがあるが、上記4, 4'-ジフェニルメタンジアミンの骨格を導入すると膜構造の制御が容易になるためこの添加剤の量を減らしたり、あるいはなくしたりすることが可能となる。その他に用いることの出来るジアミン(ジイソシアネート)成分としてエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジアミン、1, 3-シクロヘキサレンジアミン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環族ジアミン及びこれらのジイソシアネート、フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、キシリレンジアミン、トリレンジアミン等の芳香族ジアミン及びこれらのジイソシアネート等が挙げられ、これらの中では反応性、コスト、耐電解液性の点からトリジン、トリレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン及びこれらのジイソシアネートが好ましい。

[0021] 本発明に用いるポリアミドイミド樹脂はN, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン等の極性溶剤中、60〜200℃に加熱しながら攪拌することで容易に製造することができる。この場合、必要に応じてトリエチルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属塩等を触媒として用いることもできる。

[0022] 本発明に用いるポリアミドイミド樹脂はガラス転移温度が70℃以上で対数粘度は0.

5dl/g以上が好ましい。ガラス転移温度が70℃未満では、シャットダウン効果はあるが、メルトダウン温度が低くなり、セパレーターに用いた場合、正極と負極が短絡を起こすおそれがある。また、対数粘度が0.5dl/g未満では樹脂が脆くなり多孔膜の機械的物性が悪くなる場合がある。その結果、多孔膜の加工時や電池の組み立て時に多孔膜にクラックが入り易くなり、正極と負極の短絡を起こすおそれがある。一方加工性や溶剤溶解性を考慮すると対数粘度は2.0dl/g未満、ガラス転移温度は400℃未満が好ましい。

- [0023] 次にポリアミドイミド多孔質膜の製造方法について説明する。本発明の多孔質膜の製造方法に特に制限はないが、上記のポリアミドイミド重合溶液をポリエステルフィルム等の基材に所定の厚みにコーティングした後、あるいは重合溶液をスリットダイからフィルム状に押し出した後、該ポリアミドイミド樹脂を溶解している溶剤と混和するが、該ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入して凝固させるのが好ましい。また、該基材を上記のポリアミドイミド重合溶液に浸漬して、同様に凝固させても良い。なお、本発明で言う貧溶剤とは、該ポリアミドイミド樹脂を25℃において5重量%濃度で溶解できない溶剤とする。
- [0024] ポリアミドイミド樹脂を溶解する溶剤は上記のようにN-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤を主体とするのが好ましい。従って実質的な凝固浴は水を主体にした溶液が好ましい。ここで用いる水はセパレーターとしての特性を考慮するとイオン性不純物の少ないものが良く、イオン交換水等の意図的にイオンを除去した水を用いる方が好ましい。イオン性不純物は各イオン500ppm以下が好ましく、更に好ましくは200ppm以下、最も好ましくは100ppm以下である。
- [0025] この凝固浴には凝固速度や多孔質膜の孔径及びその分布を調節するために水と混和する他の溶剤を混合することができる。このような溶剤としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤等が挙げられこれらの中では孔径の多孔質膜中の均

一性の点からエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類が好ましい。添加量に制限はないが、好ましくは水100重量部に対し5重量部から500重量部、更に好ましくは10重量部から400重量部、最も好ましくは20重量部から300重量部である。また、凝固浴を一槽にしても良いが、凝固速度や多孔質膜の孔径及びその分布を調節するため多槽にしても良い。このとき、水への添加剤の濃度を各槽で変更するほうが好ましい。凝固浴の温度は10〜40℃の範囲にあることが好ましい。凝固した後の多孔質膜を水やアセトンで洗浄する工程を有することも好ましい。

[0026] また、ポリアミドイミド樹脂の溶液に凝固速度や多孔質膜の孔径及びその分布を調節するために添加剤を用いても良い。例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性ポリマーである。添加量に制限はないが、好ましくは樹脂溶液100部に対し5部から300部、更に好ましくは10部から200部、最も好ましくは20部から100部である。

[0027] 本発明のポリアミドイミド多孔質膜は単層でも積層でも良いが全体の膜厚は5〜100 μm 、好ましくは10〜70 μm 、更に好ましくは15〜50 μm である。膜厚が5 μm 以下では膜が弱くなり破断するおそれがある。逆に膜厚が100 μm を越えると電池としてのサイクル特性が低下することがある。ポリアミドイミド多孔質膜の空孔率は30〜90%が好ましい。更に好ましくは40〜70%であり、空孔率が30%以下では膜の電気抵抗が高くなり、大電流を流しにくくなる。一方、90%以上では膜強度が弱くなる。また孔径の尺度である多孔質膜の透気度はJIS-P8117に準拠した方法により測定した値が1〜2000sec/100ccAirであることが好ましい。より好ましくは50〜1500sec/100ccAir、さらに好ましくは100〜1000sec/100ccAirである。透気度が1sec/100ccAir未満では膜強度が弱くなり、2000sec/100ccAirを越えるとサイクル特性が悪くなることがある。

[0028] このようにして製造されるポリアミドイミド多孔質膜はセパレーターとして単独で用いられた場合でも優れたシャットダウン特性とメルトダウン特性を示す。特に数平均分子量1000以上のブタジエン系ゴムやポリアルキレングリコール、ポリエステル等がブロ

ック状に共重合されたポリアミドイミド樹脂からなる多孔質フィルムの場合その効果が顕著である。該数平均分子量の上限はポリアミドイミド樹脂のガラス転移温度を考慮すると8000未満が好ましい。

[0029] また、本発明のもう一つの特徴はポリアミドイミド多孔質膜をポリオレフィン系の多孔質膜と積層、組み合わせて用いることができることにある。ポリオレフィン系多孔質膜とはポリエチレンやポリプロピレンフィルムを例えば第7回ポリマー材料フォーラム(1998)要旨集1BIL09等に記載される延伸開孔法や相分離法等によって製造されるものである。ポリアミドイミド多孔質膜とポリオレフィン多孔質膜を積層する場合の構成はポリアミドイミド多孔質膜をA、ポリオレフィン系多孔質膜をBとすると、A/B、A/B/A又はB/A/Bの構成となる。ポリオレフィン系の樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィン、ポリブタジエンやこれらのアイオノマー等が挙げられる。また、ポリオレフィン多孔質膜は積層タイプでも良く、例えばポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンのような層構成でも良い。

[0030] これらの複合多孔質膜の製造も特に制限はないが、以下の方法が好ましい。

(1)

ポリアミドイミド多孔質膜とポリオレフィン多孔質膜を単純に重ねる。

(2)

ポリオレフィン多孔質膜を支持体にしてその片面又は両面にポリアミドイミド樹脂溶液を塗布、又はポリオレフィン系多孔質膜をポリアミドイミド樹脂溶液に含浸し、前記と同様な方法で凝固浴に投入して凝固させる。

(3)

上記(1)と(2)を組み合わせる。

[0031] これら複合多孔質膜の場合、全体の膜厚は5〜100 μ mが好ましく、より好ましくは10〜100 μ m、さらに好ましくは15〜70 μ mである。空孔率は30〜80%、透気度は1〜2000sec/100ccAirが好ましい。

[0032] このように構成された本発明のポリアミドイミド多孔質膜をセパレーターとして使用したリチウムイオン二次電池は、従来と同様の電池性能を発揮し、シャットダウン特性、メルトダウン特性に優れ、安全である。本発明に関わるリチウムイオン二次電池は本発

明の多孔質膜をセパレーターとして用いること以外は、常法に従って製造することができる。

- [0033] 即ち、例えば正極活物質としてはリチウムを含んだ材料、負極としてはリチウムをイオンとして吸蔵、放出可能な材料、電解液としてはリチウムとフッ素を含む化合物からなる電解質の有機溶剤溶液を用いることができる。
- [0034] 具体的には、正極活物質としてはリチウムイオンを挿入、離脱できるコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウム等のリチウム金属酸化物を使用することができる。正極活物質には導電剤として公知の活性炭、各種コークス、カーボンブラック、結着剤及び溶剤等を配合し、この分散液をアルミニウム等の集電体に塗布、乾燥したものを正極材とすることができる。
- [0035] 負極活物質としてはコークス、グラファイト、非晶質カーボン等が用いられ、これらを結着剤と有機溶剤からなる分散液を銅箔等の集電体に塗布、乾燥して負極材とすることができる。
- [0036] 電解液に使用される電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_4 、 LiBF_4 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられ、有機溶剤としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等の1種又は2種以上が用いられる。

実施例

- [0037] 以下、実施例で本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例で制限されるものではない。尚、実施例中の測定値は以下の方法で測定した。
- [0038] 対数粘度：ポリアミドイミド樹脂0.5gを100mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、その溶液を30°Cに保ちウベローデ粘度管を用いて測定した。
- [0039] ガラス転移温度：測定幅4mm、長さ15mmのポリアミドイミドフィルムをレオロジー社製DVE-V4レオスペクトラーを用い、周波数110Hzの振動を与えて測定した。保存弾性率(E')の屈折点において、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と屈折点以上における最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度とした。
- [0040] 膜厚：SONY μ -メーターで測定した。

- [0041] 空孔率:ポリアミドイミド樹脂溶液から流延乾燥して作成した約25 μ mフィルム(A)の平均膜厚(A_t)と10cm \times 10cmのフィルムの重量(A_w)を測定し、同じポリアミドイミド樹脂溶液から作成した多孔質膜(B)の平均膜厚(B_t)と10cm \times 10cmの多孔質膜の重量(B_w)から下記式によって空孔率を算出した。

$$\text{空孔率(\%)} = [1 - (B_w / B_t) / (A_w / A_t)] \times 100$$

- [0042] シャットダウン温度、メルトダウン温度:プロピレンカーボネートに4フッ化ホウ酸リチウムを1モル/l溶解した溶液を充填した多孔質膜を用い、交流周波数1kHz、交流振幅100mV、昇温速度2 $^{\circ}$ C/分で測定した。温度上昇に伴うインピーダンス値の上昇が一旦100 Ω cm²になったときの温度をシャットダウン開始温度とし、インピーダンスの値が1k Ω cm²を越え、更に上昇した後低下し再び1k Ω cm²になった温度をメルトダウン温度とした。

- [0043] 樹脂組成:ヴァリアン社製核磁気共鳴分析計(NMR)ジェミニー200を用いて、ジメチルスルホキシドD6溶液中、¹H-NMR分析を行なってその積分比より決定した。

- [0044] アミド結合/イミド結合比:樹脂組成からアミド結合とイミド結合の比を算出した。

- [0045] [実施例1]

温度計、冷却管、窒素ガス導入管のついた4ツロフラスコにトリメリット酸無水物1モル、1, 5-ナフタレンジイソシアネート0. 5モル、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート0. 49モル、フッ化カリウム0. 02モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、120 $^{\circ}$ Cで5時間攪拌した後、固形分濃度が15%になるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈してポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は1. 08dl/g、ガラス転移温度は320 $^{\circ}$ C、構造式(I)は50モル%、アミド結合/イミド結合比は50/50であった。

上記ポリアミドイミド樹脂溶液100部にポリエチレングリコール(数平均分子量400)を20部配合し、東燃化学社製ポリオレフィン多孔質膜(厚み25 μ m)の片面に乾燥膜厚が1 μ mとなるように塗布し、水中に浸漬して凝固、洗滌、乾燥させた。この複合多孔質膜の膜厚は26 μ m、透気度は460sec/100cc、シャットダウン温度は122 $^{\circ}$ C、メルトダウンは200 $^{\circ}$ C以上であった。この複合多孔質膜をセパレーターに用い、正極活物質としてコバルト酸リチウム、導電剤としてアセチレンブラック、バインダーとして

ポリフッ化ビニリデンを用いた正極及び黒鉛と非晶質炭素を混合した負極活物質とポリフッ化ビニリデンをバインダーにした負極、電解液としてソルライト(三菱化学製)を用いてコイン型電池を作成して電池特性を評価した。その結果、市販のセパレーター(東燃化学製ポリオレフィン多孔質膜: $25\ \mu\text{m}$)に比べて放電容量、サイクル特性ともほぼ同等の性能を示した。

[0046] [実施例2]

実施例1の酸成分をトリメリット酸無水物0.9モル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物0.1モル、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート1.0モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、 $10\ ^\circ\text{C}$ で3時間させた後、冷却しながらN-メチル-2-ピロリドンで固形分濃度が15%となるように希釈してポリアミドイミド樹脂を得た。このポリアミドイミド樹脂のガラス転移温度は $300\ ^\circ\text{C}$ 、対数粘度は 1.23dl/g 、構造式(I)は90モル%、アミド結合/イミド結合比は45/55であった。

上記ポリアミドイミド樹脂溶液を東燃化学社製ポリオレフィン多孔質膜($25\ \mu\text{m}$)の片面に乾燥膜厚が $1\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、水中に浸漬して凝固、洗滌、乾燥させた。膜厚 $26\ \mu\text{m}$ の複合多孔質を作成した。この透気度は $420\text{sec}/100\text{ccAir}$ でシャットダウン温度は $120\ ^\circ\text{C}$ 、メルトダウン温度は $200\ ^\circ\text{C}$ 以上であった。

[0047] [実施例3]

実施例1の酸成分をトリメリット酸無水物0.92モル、両末端ジカルボン酸のポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)共重合体(宇部興産製ハイカーCTBN1300 \times 13)0.08モル、1,5-ナフタレンジイソシアネート0.7モル、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート0.29モル、フッ化カリウム0.02モルとした以外は実施例1と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は 0.69dl/g 、ガラス転移温度は $180\ ^\circ\text{C}$ 、構造式(I)の含有量は27モル%であった。このポリアミドイミド樹脂溶液から実施例1と同じ方法で複合多孔質膜を作成した。この複合多孔質膜の膜厚は $28\ \mu\text{m}$ 、透気度は $410\text{sec}/100\text{ccAir}$ でシャットダウン温度は $123\ ^\circ\text{C}$ 、メルトダウン温度は $200\ ^\circ\text{C}$ 以上であった。

[0048] [実施例4]

実施例1と同じ装置を用い、トリメリット酸無水物0.93モル、ポリカプロラクトン(ダイセル化学製プラクセル220:数平均分子量2000)0.07モル、1,5-ナフタレンジイソシアネート0.5モル、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート0.49モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、120℃で約5時間反応させた。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.82dl/g、ガラス転移温度は230℃、構造式(I)は46モル%、アミド結合/イミド結合比は50/50であった。このポリアミドイミド樹脂溶液を用いて実施例1と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の膜厚は27 μ m、透気度は410sec/100ccAirで、シャットダウン温度は122℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。

[0049] [実施例5]

実施例3のポリアミドイミド樹脂溶液100部にエチレングリコール20部を配合した溶液を100 μ mのポリエステルフィルムに塗布し、水中に浸漬して凝固させ、ポリエステルフィルムから剥がして、水洗、乾燥して厚さ20 μ mのポリアミドイミド多孔質膜を得た。この多孔質膜の空孔率は65%、透気度は6.5sec/100ccAirでシャットダウン温度は188℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。このポリアミドイミド多孔質膜を実施例1と同じ構成でセパレーターに用いたコイン電池の放電容量、サイクル耐久性等の電池性能はポリオレフィン多孔質膜単独セパレーターと同様な特性を示した。

[0050] [実施例6]

実施例1のポリアミドイミド樹脂溶液100部にポリエチレングリコール(数平均分子量400)を20部配合したワニスに東燃化学製ポリオレフィン多孔質膜(25 μ m)を浸漬させた後、ポリオレフィン多孔質膜の両面に乾燥膜厚が各々1 μ mになるように絞りロールで掻き取り、水/ポリエチレングリコール(数平均分子量400)比が70/30の凝固浴に投入して凝固させ、洗滌、乾燥して厚さ27 μ mの3層の複合多孔質膜を得た。この複合多孔質膜のシャットダウン温度は120℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。この複合多孔質膜をセパレーターにして実施例1と同じ構成で作成したコイン電池の放電容量、サイクル耐久性などの電池性能はポリオレフィン多孔質膜単独セパレーターと同様な特性を示した。

[0051] [実施例7]

実施例6で作成したポリアミドイミド／ポリオレフィンの複合多孔質膜のポリアミドイミド多孔質膜側にポリオレフィン多孔質膜を重ねた複合膜を実施例1と同じ条件で作成したコイン電池の放電容量、サイクル耐久性等の電池性能はポリオレフィン多孔質膜単独セパレーターとほぼ同等の特性を示した。

[0052] [実施例8]

温度計、冷却管、窒素ガス導入管のついた4ツロフラスコにトリメリット酸無水物(TMA)0.3モル、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート0.7モル、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)1モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が25%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、130℃で5時間攪拌した後、N-メチル-2-ピロリドンで固形分濃度が10%となるように希釈してポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.68dl/g、ガラス転移温度は255℃であった。樹脂組成はTMA／エチレングリコールビストリメリテート／MDI=30／70／100(モル比)であり、構造式(I)は70モル%、アミド結合／イミド結合比は15／85であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液100部にポリエチレングリコール(数平均分子量400)を20部配合した溶液を市販のセパレーター(東燃化学製ポリオレフィン多孔質膜:25 μ m)上に膜厚が1 μ mとなるように塗布し、25℃の水中に約3分間浸漬した後金属枠で固定して100℃で10分間乾燥した。得られたポリアミドイミド複合多孔質膜の厚みは26 μ mで、透気度は340sec/100ccAir、シャットダウン温度は120℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。この多孔質膜をセパレーターに用い、正極活物質としてコバルト酸リチウム、導電剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いた正極及び黒鉛と非晶質炭素を混合した負極活物質とポリフッ化ビニリデンをバインダーにした負極、電解液としてソルライト(三菱化学製)を用いてコイン型電池を作成して電池特性を評価した。市販のセパレーター(東燃化学製ポリオレフィン多孔質膜:25 μ m)に比べて放電容量、サイクル特性ともほぼ同等の性能を示した。

[0053] [実施例9]

実施例8の酸成分をTMA0.9モル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸

無水物0.1モル、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート1.0モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、100℃で3時間させた後、冷却しながらN-メチル-2-ピロリドンで固形分濃度が10%となるように希釈してポリアミドイミド樹脂を得た。このポリアミドイミド樹脂のガラス転移温度は300℃、対数粘度は1.23dl/gであった。樹脂組成はTMA/ベンゾフェノンテトラカルボン酸//MDI=90/10//100(モル比)であり、構造式(I)は90モル%、アミド結合/イミド結合比は45/55であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液を用いて、実施例8と同じ方法で作成した膜厚26 μmの複合多孔質、透気度は420sec/100ccAirでシャットダウン温度は120℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。

[0054] [実施例10]

実施例8と同じ装置を用い、TMA0.74モル、ビフェニルテトラカルボン酸無水物0.2モル、数平均分子量2000のポリプロピレングリコール0.06モル、イソホロンジイソシアネート1.02モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が50%となるようにγ-ブチロラクトンと共に仕込み180℃で5時間反応させた後、固形分濃度が10%となるようにN, N'-ジメチルアセトアミドで希釈してポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.63dl/g、ガラス転移温度は198℃であった。樹脂組成はTMA/ビフェニルテトラカルボン酸/ポリプロピレングリコール//MDI=74/20/6//100(モル比)であり、構造式(I)は74モル%、アミド結合/イミド結合比は39/61であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液から実施例8と同じ方法で複合多孔質膜を作成した。この多孔質膜の厚みは27 μm、透気度は410sec/100ccAirでシャットダウン温度は122℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。

[0055] [実施例11]

実施例8と同じ装置を用い、TMA0.8モル、ピロメリット酸無水物0.15モル、ポリカプロラクトン(ダイセル化学製プラクセル220:分子量2000)0.05モル、イソホロンジイソシアネート(IPDI)0.5モル、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート0.5モル、フッ化カリウム0.02モルを固形分濃度が50%となるようにN-メチル-2-ピロリドン

と共に仕込み、180℃で約5時間反応させた後固形分濃度が20%となるようにN-メチル-2-ピロリドンで希釈した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.71dl/g、ガラス転移温度は185℃であった。樹脂組成はTMA/ピロメリット酸/ポリカプロラクトン//IPDI/MDI=80/15/5//50/50(モル比)であり、構造式(I)は40モル%、アミド結合/イミド結合比は42.1/57.9であった。

このポリアミドイミド樹脂溶液を実施例8と同じ方法で複合多孔質膜を作成した。この複合多孔質膜の膜厚は27 μ m、透気度は670sec/100ccAirで、シャットダウン温度は122℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。

[0056] [実施例12]

実施例11のポリアミドイミド樹脂溶液100部にポリエチレングリコール(数平均分子量400)を20部配合した溶液を、100 μ mのポリエステルフィルムに膜厚が25 μ mとなるように塗布し、水/N-メチル-2-ピロリドンが70/30(重量比)の凝固浴に浸漬し、水洗、乾燥してポリエステルフィルムから剥がして多孔質膜を作成した。この多孔質膜の空孔率は65%、透気度は7.1sec/100ccAirでシャットダウン温度は178℃、メルトダウン温度は186℃であった。

[0057] [実施例13]

実施例8のポリアミドイミド樹脂溶液100部にポリエチレングリコール(数平均分子量400)を20部配合した溶液に東燃化学製ポリオレフィン多孔質膜(25 μ m)を浸漬させた後、ポリオレフィン多孔質膜の両面に乾燥膜厚が各々1 μ mになるように絞りロールで掻き取り、水/ポリエチレングリコール(数平均分子量400)重量比が70/30の凝固浴に投入して凝固させ、洗滌、乾燥して厚さ27 μ mの3層の複合多孔質膜を得た。この複合多孔質膜のシャットダウン温度は120℃、メルトダウン温度は200℃以上であった。この複合多孔質膜をセパレーターにして実施例8と同じ構成で作成したコイン電池の放電容量、サイクル耐久性などの電池性能はポリオレフィン多孔質膜単独セパレーターと同様な特性を示した。

[0058] [実施例14]

実施例13で作成したポリアミドイミド/ポリオレフィンの複合多孔質膜のポリアミドイミド多孔質膜側にポリオレフィン多孔質膜を重ねた複合膜を実施例8と同じ条件で作

成したコイン電池の放電容量、サイクル耐久性等の電池性能はポリオレフィン多孔質膜単独セパレーターとほぼ同等の特性を示した。

[0059] [比較例1]

実施例1でTMAを1.08モルとした以外は実施例1と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.33dl/g、ガラス転移温度は350℃、構造式(I)は50モル%、アミド結合/イミド結合比は50/50であった。このポリアミドイミド樹脂を用いた多孔質膜は分子量が低いため脆く、セパレーターとしては不適であった。

[0060] [比較例2]

酸成分をトリメリット酸無水物0.15モル、ダイマー酸0.85モル、1,5-ナフタレンジイソシアネート0.5モル、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート0.49モルとした以外は実施例1と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.64dl/g、ガラス転移温度は60℃、構造式(I)は7モル%、アミド結合/イミド結合比は92/8であった。このポリアミドイミド樹脂溶液を用い、実施例5と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の膜厚は23 μ m、空孔率は63%、透気度は3.4sec/100ccAirと良好であったが、シャットダウン温度が75℃、メルトダウン温度が95℃と低くセパレーターとしての安全性が不十分であった。

[0061] [比較例3]

実施例9でTMAを1.05モルとした以外は実施例8と同じ条件でポリアミドイミド樹脂を合成した。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.31dl/g、ガラス転移温度は295℃であった。樹脂組成はTMA/ベンゾフェノンテトラカルボン酸//MDI=91/9//100(モル比)であり、構造式(I)は91モル%、アミド結合/イミド結合比は45.5/54.5であった。

このポリアミドイミド樹脂を用いた多孔質膜は分子量が低いため脆く、セパレーターとしては不適であった。

[0062] [比較例4]

実施例8と同じ装置を用い、TMA0.15モル、ダイマー酸0.85モル、IPDI1.02モルを固形分濃度が50%となるようにN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、180℃で

5時間反応させた。得られたポリアミドイミド樹脂の対数粘度は0.63dl/g、ガラス転移温度は55℃であった。樹脂組成はTMA/ダイマー酸/IPDI=15/85/102(モル比)であり、構造式(I)は0モル%、アミド結合/イミド結合比は92.5/7.5であった。

このポリアミドイミド樹脂から実施例1と同じ方法で多孔質膜を作成した。この多孔質膜の膜厚は23 μm、空孔率は67%、透気度は340sec/100ccAirと良好であったが、シャットダウン温度が55℃、メルトダウン温度が118℃と低くセパレーターとしての安全性が不十分であった。

[0063] [比較例5]

市販のセパレーター(東燃化学製ポリオレフィン多孔質膜:25 μm)を用いて評価した。シャットダウン温度は129℃、メルトダウン温度142℃であった。

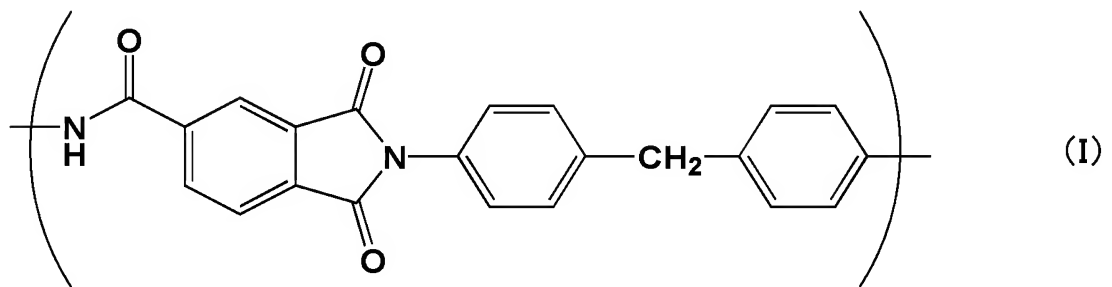
産業上の利用可能性

- [0064] 本発明は、特定構造を有するポリアミドイミド樹脂の多孔質膜又はポリアミドイミド樹脂の多孔質膜とポリオレフィン膜を積層した複合多孔質膜を用いることによりシャットダウン特性とメルトダウン特性のバランスに優れたリチウムイオン二次電池用セパレーターを提供できる。

請求の範囲

- [1] 膜厚が5〜100 μm の多孔質膜において、ガラス転移温度が70°C以上、対数粘度が0.5dl/g以上で、全繰返し構造単位を100モル%としたとき下記構造式(I)を20モル%以上含有するポリアミドイミド樹脂多孔質層を含むことを特徴とする多孔質膜。

[化1]



- [2] ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部が、ダイマー酸、ポリアルキレングリコール、ポリエステル並びに末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうち少なくとも1種で置き換えられた共重合ポリアミドイミド樹脂である請求項1に記載の多孔質膜。
- [3] 請求項1に記載の多孔質膜において、ポリアミドイミド樹脂多孔質単層の多孔質膜。
- [4] 請求項1に記載の多孔質膜において、ポリアミドイミド樹脂多孔質とポリオレフィン系多孔質膜とを組み合わせたことを特徴とする複合多孔質膜。
- [5] 透気度が1〜2000sec/100ccAirである請求項1に記載の多孔質膜。
- [6] 請求項1〜5のいずれかに記載の多孔質膜を、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極および負極の間にセパレーターとして介装してなるリチウムイオン二次電池。
- [7] 基材の片面又は両面に請求項1または2に記載のポリアミドイミド樹脂溶液を塗布、又は基材を請求項1または2に記載のポリアミドイミド樹脂溶液に浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤とは混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入してポリアミドイミド樹脂を凝固させる多孔質膜の製造方法。
- [8] ポリオレフィン系多孔質膜の片面又は両面に請求項1または2に記載のポリアミドイミド樹脂溶液を塗布、又は基材を請求項1または2に記載のポリアミドイミド樹脂溶液に浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤とは混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入してポリアミドイミド樹脂を凝固させる多孔質膜の製造方法。

ド樹脂溶液を塗布、又はポリオレフィン系多孔質膜を請求項1または2に記載のポリアミドイミド樹脂溶液に浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤と混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入してポリアミドイミド樹脂を凝固させる複合多孔質膜の製造方法。

- [9] 膜厚が5〜100 μm の多孔質膜において、ガラス転移温度が70℃以上、対数粘度が0.5dl/g以上で、アミド結合／イミド結合比が10／90〜45／55であるポリアミドイミド樹脂多孔質層を含むことを特徴とする多孔質膜。
- [10] ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部がアルキレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物およびビフェニルテトラカルボン酸無水物の一種、又は二種以上である請求項9に記載の多孔質膜。
- [11] ポリアミドイミド樹脂の酸成分の一部が、ダイマー酸、ポリアルキレングリコール、ポリエステル並びに末端にカルボキシル基、水酸基及びアミノ基のいずれかを含有するブタジエン系ゴムからなる群のうち少なくとも1種で置き換えられた共重合ポリアミドイミド樹脂である請求項9に記載の多孔質膜。
- [12] 請求項9に記載の多孔質膜において、ポリアミドイミド樹脂多孔質単層の多孔質膜。
- [13] 請求項9に記載の多孔質膜において、ポリアミドイミド樹脂多孔質とポリオレフィン系多孔質膜とを組み合わせたことを特徴とする複合多孔質膜。
- [14] 透気度が1〜2000sec／100ccAirである請求項9に記載の多孔質膜。
- [15] 請求項9〜14のいずれかに記載の多孔質膜を、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極および負極の間にセパレーターとして介装してなるリチウムイオン二次電池。
- [16] 基材の片面又は両面に請求項9〜11のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液を塗布、又は基材を請求項9〜11のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液に浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤とは混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入してポリアミドイミド樹脂を凝固させる多孔質膜の製造方法。
- [17] ポリオレフィン系多孔質膜の片面又は両面に請求項9〜11のいずれかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液を塗布、又はポリオレフィン系多孔質膜を請求項9〜11のい

れかに記載のポリアミドイミド樹脂溶液に浸漬した後、ポリアミドイミド樹脂を溶解した溶剤と混和するが、ポリアミドイミド樹脂に対しては貧溶剤である溶液中に投入してポリアミドイミド樹脂を凝固させる複合多孔質膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08J9/28, H01M2/16, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J9/28, C08G73/14, H01M2/16, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|---|
| X A | JP 63-90533 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 21 April, 1988 (21.04.88), Full text (Family: none) | 1, 3-5, 7-10, 12-14, 16-17 2, 6, 11, 15 |
| X A | JP 7-100201 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 April, 1995 (18.04.95), Full text (Family: none) | 1-3, 7-12, 16 4-6, 13-15, 17 |
| A | JP 2003-165863 A (Denso Corp.), 10 June, 2003 (10.06.03), Claims (Family: none) | 1-17 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 April, 2005 (20.04.05)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002716

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 11-35885 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Claims (Family: none) | 1-17 |
| P,X | JP 2004-152675 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Full text (Family: none) | 1-17 |
| P,X | JP 2004-315660 A (Toyobo Co., Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Full text (Family: none) | 1-17 |

| | | | |
|--|--|--|----------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int.Cl. ⁷ C08J9/28, H01M2/16, 10/40 | | | |
| B. 調査を行った分野 | | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int.Cl. ⁷ C08J9/28, C08G73/14, H01M2/16, 10/40 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | | |
| 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| X A | JP 63-90533 A (三菱化成工業株式会社) 1988. 04. 21, 全文 (ファミリーなし) | 1, 3-5, 7-10, 12-14, 16-17 2, 6, 11, 15 | |
| X A | JP 7-100201 A (東洋紡績株式会社) 1995. 04. 18, 全文 (ファミリーなし) | 1-3, 7-12, 16 4-6, 13-15, 17 | |
| A | JP 2003-165863 A (株式会社デンソー) 2003. 06. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-17 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | |
| 国際調査を完了した日 20. 04. 2005 | | 国際調査報告の発送日 17.05.2005 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | 4 J 9553 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | J P 11-35885 A (日立化成工業株式会社) 1999. 02. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-17 |
| PX | J P 2004-152675 A (東洋紡績株式会社) 2004. 05. 27, 全文 (ファミリーなし) | 1-17 |
| PX | J P 2004-315660 A (東洋紡績株式会社) 2004. 11. 11, 全文 (ファミリーなし) | 1-17 |